

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-325970

(43)Date of publication of application : 10.12.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 04-160331

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1992

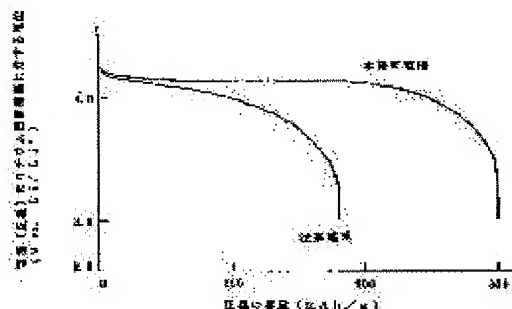
(72)Inventor : FUJIMOTO MASAHISA
YOSHINAGA NORIYUKI
UENO KOJI
NISHIO KOJI
FURUKAWA SANEHIRO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a large amount of positive electrode lithium, which can be stored and released, so as to increase battery capacity by using a compound of large capacity as a positive electrode material.

CONSTITUTION: An anion-contained compound is formed by previously inserting an anion of 100 or more molecular weight, not released into an electrolyte at discharge time, in to a compound, formed by replacing partly a carbon atom of forming a skeleton of a graphite crystal with a boron atom, and a battery is formed by using the anion-contained compound for a positive electrode as the compound in which lithium can be stored and released.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3152504

[Date of registration] 26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to improvement of a positive-electrode material aiming at increase of cell capacity with respect to a lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] as the positive-electrode material of the former and a lithium secondary battery — LiCoO₂ and LiNiO₂ etc. — the metal chalcogen compound which can occlusion emit a lithium is used

[0003] However, the capacity of such positive-electrode material was as low as about 120–180 mAh/g, and had a problem as a positive-electrode material for obtaining a lithium secondary battery with a big cell capacity for this reason.

[0004] The place which this invention is made to solve this problem and is made into the purpose is to offer a lithium secondary battery with a large cell capacity.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The lithium secondary battery concerning this invention for attaining the above-mentioned purpose (a "this invention cell" is called hereafter.) the compound ("carbon and a boron compound" are called hereafter —) which comes to replace some carbon atoms which form the skeleton of a graphite crystal by the boron atom The anion content compound which comes beforehand to insert a with a molecular weight of 100 or more which is not emitted into an electrolyte at the time of electric discharge anion considers as the compound which can occlusion emit a lithium, and it comes to use it for a positive electrode. in addition, this specification — setting — for convenience — molecular weight — suppose that it is used also about ion, extending a term

[0006] The positive-electrode material slack anion content compound in this invention cell comes beforehand to insert a with a molecular weight of 100 or more which is not emitted to carbon and a boron compound into an electrolyte at the time of electric discharge anion.

[0007] As the above-mentioned carbon and boron compound, it is an empirical formula BC₃. The compound expressed is illustrated as a suitable thing.

[0008] This empirical formula BC₃ The carbon and the boron compound expressed are obtained by mixing by the weight ratios 5:95–50:50, and calcinating a boron carbide (B₄ C), boron oxide (B₂ O₃), and pitch coke by 2000–3000 degreeC under nitrogen-gas-atmosphere mind for about 15 to 20 hours. the suitable weight of the boron carbide in this case, boron oxide, and pitch coke — although a mixing ratio is 7:93 to about 15:85, especially about 10:90 are the optimal In addition, it is also possible to replace with a boron carbide or boron oxide as a boron raw material, and to use a boron simple substance.

[0009] In this invention, it replaces with a graphite and such carbon and a boron compound are used for making it possible to insert an anion with impossible big molecular weight electrochemically in the usual graphite.

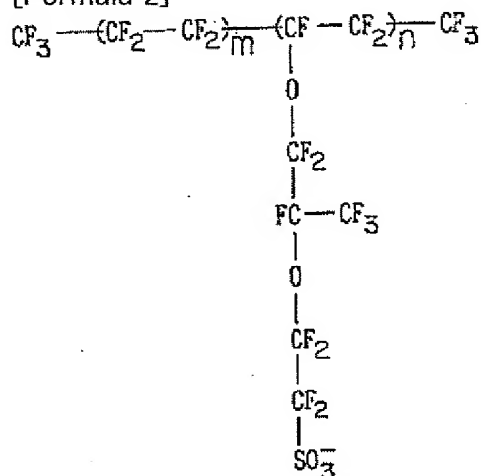
[0010] That is, when the number of peripheral electrons replaces some carbon atoms of a graphite skeleton by the boron atom few one piece compared with a carbon atom, it compares with the graphite which consists only of a carbon atom, and since an electron is insufficient,

electronic receptiveness becomes high. Thus, by using the high compound of electronic receptiveness, it becomes possible to insert an anion with big molecular weight in carbon and a boron compound electrochemically.

[0011] The perfluorocarbon-sulfonic-acid ion (the Du Pont make, tradename "Nafion" (Nafion)) expressed with the empirical formula shown in the following-ization 2 as an anion in this invention is illustrated as a suitable thing.

[0012]

[Formula 2]



However, m and n are 1 or more and 1000 or less integers each independently among ** 2.

[0013] the anion in this invention is limited to a with a molecular weight of 100 or more anion — ClO₄⁻ etc. — it is because it becomes impossible to realize increase of the cell capacity which this invention plans since in the case of a with a molecular weight of less than 100 anion it will be emitted at the time of electric discharge even if it inserts these anions beforehand

[0014] That is, in this invention, when an anion content compound is used as a positive-electrode material, cell capacity increases because the amount of occlusion (capacity) of the cation at the time of electric discharge of positive-electrode material (Li⁺ ion) increases by charge compensation, and increase of the amount of cation occlusion by this charge compensation is because it will be the requisite that it is fixed in positive-electrode material and an anion is not emitted into an electrolyte at the time of electric discharge.

[0015] The anion content compound in this invention can be easily obtained by inserting an anion in carbon and a boron compound electrochemically according to anodic oxidation etc.

[0016] in addition, an anion content compound is kneaded by the conventional method with binders, such as electric conduction agents, such as acetylene black and carbon black, and a polytetrafluoroethylene (PTFE), a polyvinylidene fluoride (PVdF), — having — a positive electrode — it is used as a mixture

[0017] this invention cell has the feature at the point which used the anion content compound with many amounts (capacity) which can occlusion emit a lithium as a positive-electrode material compared with the conventional metal chalcogen ghost in order to increase cell capacity. So, it is possible to use it without a limit of the various material which is conventionally used as an object for lithium secondary batteries, or is proposed about negative-electrode material, a non-drainage system electrolyte, and separator (when using a liquid electrolyte).

[0018] As a negative-electrode material, the material which can occlusion emit lithiums, such as a lithium alloy besides a lithium metal, corks, and a graphite, can be used, for example. powder material, such as a graphite, — a conventional method — a binder — and — if it requires — an electric conduction agent etc. — kneading — a negative electrode — it is used as a mixture In addition, in this invention, when using carbon materials, such as corks and a graphite, etc. as a negative-electrode material, it is necessary to carry out occlusion of the lithium of the specified quantity beforehand into positive-electrode material or negative-electrode material.

[0019] moreover — a non-drainage system electrolyte — ethylene carbonate, dimethyl

carbonate, or these mixed solvents — LiPF₆ LiClO₄ etc. — various non-drainage system electrolytes, such as a solution which melted the solute, can be used

[0020]

[Function] In this invention cell, since the specific anion content compound with a large capacity is used as a positive-electrode material, there are many amounts in which the lithium occlusion of a positive electrode is possible.

[0021] Incidentally, it is BC3. The capacity of the positive-electrode material which comes to insert Nafion is 300 or more mAh/g, and this is conventional LiCoO₂. LiNiO₂ It compares with capacity (120 – 180 mAh/g), and is a markedly large value.

[0022]

[Example] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited at all by the following example and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

[0023] (Example) Empirical formula BC₃ which is calcinated by 2400 degreeC for 16 hours and by which a boron carbide and pitch coke were mixed by the weight ratio 10:90, and the part under carbon crystal was replaced by the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind by boron The carbon and the boron compound expressed were obtained. This carbon and boron compound are used as an anode plate, and it is LiPF₆. After anodizing in the electrolytic solution which added Nafion in the solution melted I. one mol /to volume mixed solvents, such as ethylene carbonate and dimethyl carbonate, and inserting Nafion in carbon and a boron compound, it washed using the solvent of the same composition as the above-mentioned mixed solvent, it dried for three days by 60 degreeC, and the anion content compound was obtained. Subsequently, it mixed by the ratio of the weight ratio 90:5:5, and the acetylene black as an electric conduction agent and PTFE as a binder were used as the mixture at the anion content compound which carried out in this way and was obtained. This mixture was rolled out to the lath board of the aluminum as a charge collector, it heat-treated under the 2-hour vacuum by 250 degreeC, and the electrode (positive electrode in this invention cell) was produced.

[0024] (Example of comparison) LiCoO₂ It mixed by the ratio of the weight ratio 90:5:5, and the acetylene black as an electric conduction agent and PTFE as a binder were used as the mixture. This mixture was rolled out to the lath board of the aluminum as a charge collector, it heat-treated under the 2-hour vacuum by 250 degreeC, and the electrode (positive electrode [in / a cell / conventionally]) was produced.

[0025] (Charge-and-discharge capacity of each electrode) Each electrode produced in the above-mentioned example and the example of comparison was made into the operation pole, and the charge-and-discharge property of each electrode was investigated by the 3 pole type examining method by making a lithium electrode (charge collector : mesh-like stainless steel (SUS304) board of 80 meshes) into a counter electrode and a reference electrode. Charge and discharge are current density 0.2 mA/cm². It carried out and 4.3V and electric discharge termination potential were set to 3.0V for charge termination potential. In addition, as the electrolytic solution, it is LiPF₆ to volume mixed solvents, such as ethylene carbonate and dimethyl carbonate. The solution melted I. one mol /was used.

[0026] drawing 1 — the charge property in that case — a vertical axis — Li/Li⁺ the potential (V) of the positive electrode to a normal electrode — moreover, the potential (V) of a positive electrode [as opposed to / to a vertical axis / in drawing 2 / are the graph which took and showed the charge capacity (mAh/g) per 1g of positive-electrode material to the horizontal axis, and / a Li/Li⁺ normal electrode for the electric discharge property in that case] — moreover, it is the graph which took and showed the service capacity (mAh/g) per

[0027] From drawing 1 , this invention electrode understands conventionally that the charge capacity in this potential is very as small as about 170 mAh/g for an electrode to a thing with a as large charge capacity in charge termination potential 4.3V as about 375 mAh/g.

[0028] Moreover, service capacity [in / this potential / conventionally / to service capacity / in / electric discharge termination potential 3.0V / inevitably / since there is a big difference in this way in the charge capacity between two electrodes, as it is shown in drawing 2 / in this invention electrode] having become as large as about 300 mAh/g / in an electrode] has

become very as small as about 170 mAh/g.

[0029] In addition, especially a limit does not have this invention in the configuration of a cell, and it can be applied to the lithium secondary battery of various configurations, such as a flat type and a square shape.

[0030]

[Effect of the Invention] this invention — since the compound with a large capacity is used as a positive-electrode material, the lithium secondary battery concerning this invention has many amounts in which lithium occlusion discharge of a positive electrode is possible, and, for this reason, its cell capacity is large — does the outstanding characteristic effect so.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a charge property view.

[Drawing 2] It is an electric discharge property view.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-325970

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M | 4/58 | | | |
| | 4/02 | C | | |
| | 10/40 | Z | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-160331

(22)出願日 平成4年(1992)5月26日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 好永 宣之

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 上野 浩司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

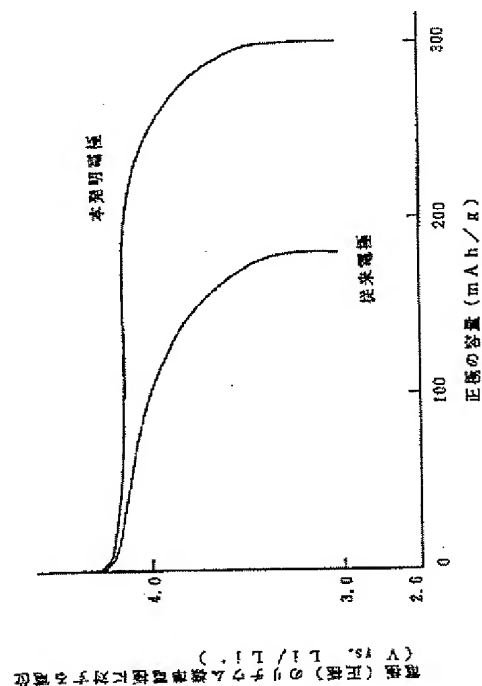
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【構成】黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子で置換してなる化合物に、放電時に電解質中に放出されることのない分子量100以上のアニオンを予め挿入してなるアニオン含有化合物が、リチウムを吸蔵放出可能な化合物として、正極に使用されてなる。

【効果】容量の大きい化合物が正極材料として使用されているので、正極のリチウム吸蔵放出可能な量が多く、このため電池容量が大きい。



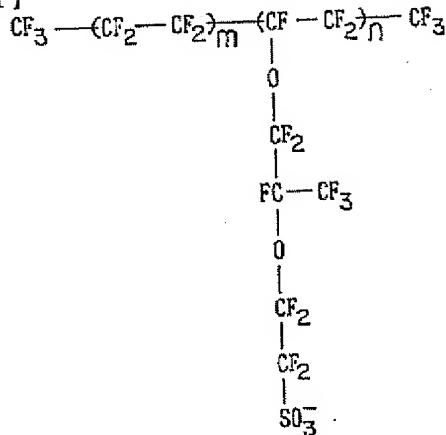
【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子で置換してなる化合物に、放電時に電解質中に放出されることのない分子量100以上のアニオンを予め挿入してなるアニオン含有化合物が、リチウムを吸蔵放出可能な化合物として、正極に使用されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記化合物が組成式 BC_3 で表される請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記アニオンが下記化1に示す組成式で表されるパーフルオロカーボンスルホン酸イオンである請求項1記載のリチウム二次電池。

【化1】



ただし、化1中、 m 及び n は、各独立して、1以上、1000以下の整数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリチウム二次電池に係わり、特に電池容量の増大を目的とした正極材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、リチウム二次電池の正極材料として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 などのリチウムを吸蔵放出可能な金属カルコゲン化合物が使用されている。

【0003】しかしながら、これらの正極材料の容量は120～180mAh/g程度と低く、このため電池容量の大きなリチウム二次電池を得るための正極材料としては問題があった。

【0004】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、電池容量の大きいリチウム二次電池を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原

子の一部をホウ素原子で置換してなる化合物（以下、「炭素・ホウ素化合物」と称する。）に、放電時に電解質中に放出されることのない分子量100以上のアニオンを予め挿入してなるアニオン含有化合物が、リチウムを吸蔵放出可能な化合物として、正極に使用されている。なお、本明細書においては、便宜上、分子量なる用語をイオンについても拡張して使用することとする。

【0006】本発明電池における正極材料たるアニオン含有化合物は、炭素・ホウ素化合物に、放電時に電解質中に放出されることのない分子量100以上のアニオンを予め挿入してなるものである。

【0007】上記炭素・ホウ素化合物としては、組成式 BC_3 で表される化合物が好適なものとして例示される。

【0008】この組成式 BC_3 で表される炭素・ホウ素化合物は、たとえば炭化ホウ素（ B_4C ）や酸化ホウ素（ B_2O_3 ）とピッチコークスとを、重量比5：95～50：50で混合し、窒素ガス雰囲気下において2000～3000℃で15～20時間程度焼成することにより得られる。この場合の炭化ホウ素や酸化ホウ素とピッチコークスとの好適な重量混合比は、7：93～15：85程度であるが、特に10：90程度が最適である。なお、ホウ素原料として炭化ホウ素や酸化ホウ素に代えてホウ素単体を使用することも可能である。

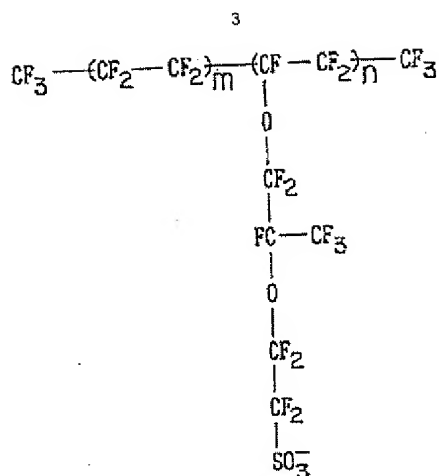
【0009】本発明において、黒鉛に代えて、このような炭素・ホウ素化合物が使用されるのは、通常黒鉛では不可能である分子量の大きなアニオンを電気化学的に挿入することを可能にするためである。

【0010】すなわち、最外殻電子数が炭素原子に比べ1個少ないホウ素原子で黒鉛骨格の炭素原子の一部を置換した場合、炭素原子のみからなる黒鉛に比し、電子不足のため電子受容性が高くなる。このように電子受容性の高い化合物を使用することにより、分子量の大きなアニオンを炭素・ホウ素化合物に、電気化学的に挿入することが可能となるのである。

【0011】本発明におけるアニオンとしては、下記化2に示す組成式で表されるパーフルオロカーボンスルホン酸イオン（デュボン社製、商品名「ナフィオン」（Nafion））が好適なものとして例示される。

【0012】

【化2】



ただし、化2中、m及びnは、各独立して、1以上、1000以下の整数である。

【0013】本発明におけるアニオンが、分子量100以上のアニオンに限定されるのは、 ClO_4^- 等の分子量100未満のアニオンの場合、予めこれらのアニオンを挿入しても放電時に放出されてしまうため、本発明が企図する電池容量の増大を実現し得なくなるからである。

【0014】すなわち、本発明において、正極材料としてアニオン含有化合物を使用した場合に電池容量が増大するのは、電荷補償により、正極材料の放電時のカチオン（ Li^+ イオン）の吸蔵量（容量）が増大するからであり、この電荷補償によるカチオン吸蔵量の増大は放電時にアニオンが正極材料中に固定され電解質中に放出されないことが前提となるからである。

【0015】本発明におけるアニオン含有化合物は、陽極酸化などにより、炭素・ホウ素化合物にアニオンを電気化学的に挿入することにより容易に得ることができる。

【0016】なお、アニオン含有化合物は、たとえば、常法により、アセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤や、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の結着剤と混練されて正極合剤として使用される。

【0017】本発明電池は、電池容量を増大させるために、従来の金属カルコゲン化合物に比べてリチウムを吸蔵放出可能な量（容量）の多いアニオン含有化合物を正極材料として使用した点に特徴を有する。それゆえ、負極材料、非水系電解質、セパレータ（液体電解質を使用する場合）などについては、従来リチウム二次電池用として使用され、或いは提案されている種々の材料を制限なく使用することが可能である。

【0018】負極材料としては、たとえばリチウム金属の他、リチウム合金、コークス、黒鉛等のリチウムを吸蔵放出可能な材料を使用することができる。黒鉛等の粉末材料は、常法により結着剤及び要すれば導電剤などと

混練して負極合剤として使用される。なお、本発明において、負極材料としてコークス、黒鉛等の炭素材料などを使用する場合は、正極材料又は負極材料中に予め所定量のリチウムを吸蔵させておく必要がある。

【0019】また、非水系電解質についても、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート又はこれらの混合溶媒に LiPF_6 や LiClO_4 等の溶質を溶かした溶液など、種々の非水系電解質を用いることができる。

【0020】

【作用】本発明電池においては、容量の大きい特定のアニオン含有化合物が正極材料として使用されているので、正極のリチウム吸蔵可能な量が多い。

【0021】因みに、 BC_3 にナフィオンを挿入してなる正極材料の容量は300mAh/g以上であり、これは従来の LiCoO_2 や LiNiO_2 の容量（120～180mAh/g）に比し格段大きい値である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0023】（実施例）炭化ホウ素とピッチコークスとを、重量比10：90で混合し、窒素ガス雰囲気下において2400°Cで16時間焼成して炭素結晶中の一部がホウ素で置換された組成式 BC_3 で表される炭素・ホウ素化合物を得た。この炭素・ホウ素化合物を陽極とし、 LiPF_6 をエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に1モル/リットル溶かした溶液にナフィオンを添加した電解液中で陽極酸化して、ナフィオンを炭素・ホウ素化合物に挿入した後、上記した混合溶媒と同じ組成の溶媒を用いて洗浄し、60°Cで3日間乾燥してアニオン含有化合物を得た。次いで、このようにして得たアニオン含有化合物に、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのPTFEとを、重量比90：5：5の比率で混合して合剤とした。この合剤を集電体としてのアルミニウムのラス板に圧延し、250°Cで2時間真空下で加熱処理して電極（本発明電池における正極）を作製した。

【0024】（比較例） LiCoO_2 に、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのPTFEとを、重量比90：5：5の比率で混合して合剤とした。この合剤を集電体としてのアルミニウムのラス板に圧延し、250°Cで2時間真空下で加熱処理して電極（従来電池における正極）を作製した。

【0025】（各電極の充放電容量）上記実施例及び比較例で作製した各電極を作用極とし、リチウム電極（集電体：80メッシュの網目状ステンレス（SUS304）板）を対極及び参照電極として、3極式試験法により各電極の充放電特性を調べた。充放電は、電流密度0.2mA/cm²で行い、充電終止電位を4.3V、

放電終止電位を3.0Vとした。なお、電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶かした溶液を使用した。

【0026】図1は、その場合の充電特性を、縦軸に Li/Li^+ 標準電極に対する正極の電位(V)を、また横軸に正極材料1g当たりの充電容量(mAh/g)をとって示したグラフであり、また図2はその場合の放電特性を、縦軸に Li/Li^+ 標準電極に対する正極の電位(V)を、また横軸に正極材料1g当たりの放電容量(mAh/g)をとって示したグラフである。

【0027】図1より、本発明電極は、充電終止電位4.3Vにおける充電容量が375 mAh/g 程度と大きいものに対して、従来電極は、同電位における充電容量が170 mAh/g 程度と極めて小さいことが分かる。

【0028】また、このように両電極間の充電容量に大きな差があるため、図2に示すように、必然的に、本発

明電極は、放電終止電位3.0Vにおける放電容量が300 mAh/g 程度と大きくなっているのに対して、従来電極は、同電位における放電容量が170 mAh/g 程度と極めて小さくなっている。

【0029】なお、本発明は電池の形状に特に制限はなく、扁平型、角型など、種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0030】

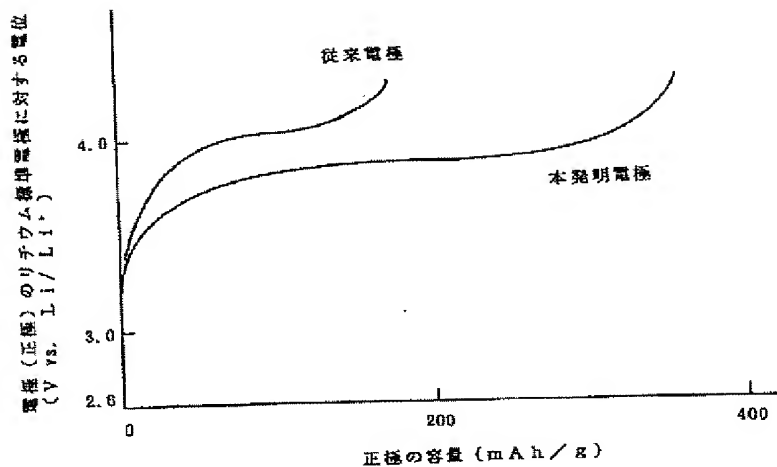
【発明の効果】本発明に係るリチウム二次電池は、容量の大きい化合物が正極材料として使用されているので、正極のリチウム吸蔵放出可能な量が多く、このため電池容量が大きいなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

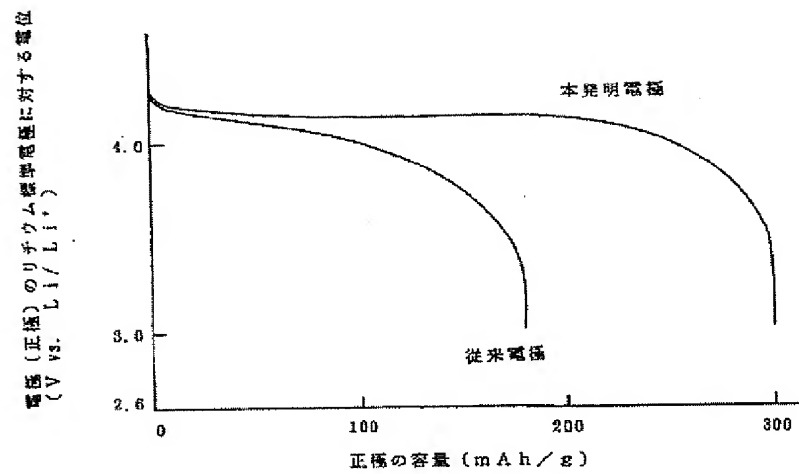
【図1】充電特性図である。

【図2】放電特性図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 古川 修弘
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内